Ueber die Einwirkung

von

wasserfreier Ameisensäure bezw. von Essigsäureanhydrid auf Amido-, Anilido- und Toluidosubstituiertes Phenylacetamid

und

Ueber Reduktion von Phenylanilidoacetonitril.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Ignaz Welsch aus **Ottensoos**
(Mittelfranken).

München 1898.
Buchdruckerei von Jul. Fuller. Weinstrasse 3.

Ueber die Einwirkung

von

wasserfreier Ameisensäure bezw. von Essigsäureanhydrid auf Amido-, Anilido- und Toluidosubstituiertes Phenylacetamid

und

Ueber Reduktion von Phenylanilidoacetonitril.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Ignaz Welsch aus **Ottensoos**
(Mittelfranken).

München 1898.
Buchdruckerei von Jul. Fuller. Weinstrasse 3.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. W. von Miller und Herrn Privatdozenten Dr. J. Plöchl, für das mir stets bezeugte Wohlwollen, sowie für die wertvollen Ratschläge meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0157

Ueber die Einwirkung von wasserfreier Ameisensäure bezw. von Essigsäureanhydrid auf Amido-, Anilido- und Toluido-substituiertes Phenylacetamid.

Einleitung.

E. Fischer ist bekanntlich durch Kondensation aromatischer Aldehyde mit deren Cyanhydrinen[1]) zu Oxazolen gelangt. Analog diesem Vorgange haben v. Miller und J. Plöchl[2]) versucht, durch Kondensation von Anilidoacetonitril mit Benzaldehyd unter gleichen Bedingungen das entsprechende Imidazol zu erhalten. Allein die Reaktion versagte hiebei.

Dies war ein immerhin auffallendes Resultat, wenn man

1) einmal die Leichtigkeit berücksichtigt, mit der die analoge Oxazolbildung vor sich geht, und wenn man

2) überhaupt die eleganten Bildungsweisen der Imidazole unter allerdings wesentlich modificierten Bedingungen ins Auge fasst.

Es sollte nun von mir untersucht werden, ob man überhaupt zu Imidazolabkömmlingen gelangt, wenn man auf Amido-, Anilido- und Toluido-substituiertes Phenylacetamid wasserfreie Ameisensäure bezw. Essigsäureanhydrid einwirken liess.

Demgemäss zerfällt der 1. Teil meiner Arbeit in zwei Abschnitte:

A. Einwirkung von wassenfreier Ameisensäure auf
Phenylamidoacetamid,
Phenylanilidoacetamid
und Phenyltoluidoacetamid.

---

[1]) Ber. 29,1, 205.

[2]) Ber. 29,2, 1729.

B. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf obige drei Säureamide

Nach Ueberwindung mannigfacher Schwierigkeiten gelang es, die im Nachfolgenden beschriebenen Resultate zu erzielen.

Bezüglich des 1. Abschnittes sei erwähnt, dass es mir trotz vielfacher Versuche nicht gelungen ist, das gewünschte Ziel zu erreichen. Es entstehen bei der Einwirkung von wasserfreier Ameisensäure auf die betreffenden Säureamide nur die Monoformylprodukte, ohne dass es zur Kondensation zu den entsprechenden Imidazolonen käme.

Bezüglich des 2. Abschnittes bin ich in der Lage, über die gelungene Bildung der erstrebten Imidazolone berichten zu können.

In der Kälte zwar war mit dem Phenylamidoacetamid gar nichts, und mit dem Phenylanilido- und dem Phenyltoluidoacetamid waren nur die Monoacetylprodukte zu erhalten, aber in der Siedehitze entstehen bei allen drei Körpern Imidazolone.

Beim Phenylamidoacetamid bildet sich nebenbei das Monoacetylprodukt des Säureamids, während bei den beiden anderen Säureamiden daneben hauptsächlich Diacetylderivate entstehen. Das Nähere soll in dem folgenden experimentellen Teil auseinandergesetzt werden.

Experimenteller Teil.

A.

Einwirkung von wasserfreier Ameisensäure auf Phenylamidoacetamid.

10 g salzsaures Phenylamidoacetamid wurden mit der zur Bindung der Salzsäure nötigen Menge Natriumformiats gemischt und dann am Rückflusskühler mit einem grossen Ueberschusse von wasserfreier Ameisensäure ca. 3 Stunden erhitzt. Nach einiger Zeit geriet das Gemisch in lebhaftes Kochen, das selbst nach Entfernung der Lampe noch etwa 5 Minuten anhielt. Die Lösung färbte sich braunrot und am Boden des Gefässes schied sich Na Cl ab. Es wurde nun vom Niederschlag abgegossen und die Lösung verdunstet, wobei ein geblich gefärbter Rückstand hinterblieb. Derselbe wurde zweimal aus Wasser und dann aus Alkohol krystallisiert bis zum konstanten Schmelzpunkt 193°. Der in schwach gelb gefärbten derben Nädelchen krystallisierende Körper löst sich leicht in Wasser, Alkohol, und NH_3-Lösung. In Salzsäure löst er sich ebenfalls leicht auf und krystallisiert aus der Lösung in schönen derben Krystallen. In Natronlauge löst sich der Körper mit schöner grüner Farbe auf; nach längerem Stehen scheidet sich indes aus der Lösung ein braunes Harz unter Gelbfärbung der darüberstehenden Flüssigkeit aus.

Analysen:

I 0,2563 g Substanz gaben 0,5749 g CO_2 und 0,1385 g Wasser

0,3159 g Substanz gaben 0,7106 CO_2 und 0,1608 g Wasser

II. 0,1245 g Substanz gaben 18,2 ccm. Stickstoff bei 718 mm und 19°.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_2$	Gefunden	
C	60,67%	61,18%	61,35%
H	5,62%	6,01%	5,67%
N	15,73%	15,93	
O	17,98%		

Nach diesen Analysenzahlen zu schliessen, dürfte der Körper noch mit Ausgangsmaterial verunreinigt gewesen sein.

Einwirkung von wasserfreier Ameisensäure auf Phenylanilidoacetamid.

40 gr des Materials wurden mit überschüssiger wasserfreier Ameisensäure auf dem Sandbade 3 Stunden lang gelinde erwärmt. Die Lösung wurde sodann in eine Schale gegossen und verdunsten lassen. Der braune schmierige Rückstand wurde zur Beseitigung der Schmiere wiederholt mit Aether ausgekocht. Der erhaltene Rückstand ist unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Essigäther aus denen er sich nicht krystallisieren lässt. Dagegen gelang es den Körper aus einem Gemisch von Methylalkohol und Wasser in derben, krystallinischen Krusten zu erhalten. Schmelzpunkt 185°.

Analysen:

I. 0,2266 g Substanz gaben 0,5945 g CO_2 und 0,1188 g Wasser
0,1825 g Substanz gaben 0,4785 g CO_2 und 0,0972 g Wasser

II. 0,1625 g Substanz gaben 12,80 ccm Stickstoff bei 19° und 729 mm

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_2$	Gefunden	
C	70,87%	71,54%	71,51%
H	5,51%	5,83%	5,92%
N	11,02%	11,15%	
O	12,60%		

Nach diesem analytischen Ergebnis liegt wohl ein Formylprodukt vor, das noch mit Ausgangsmaterial verunreinigt ist. Weitere Behandlung mit Ameisensäure verursacht wie im vorigen Falle Verschmierung.

Einwirkung von wasserfreier Ameisensäure auf Phenyltoluidoacetamid.

30 gr des Amides wurden mit 35 gr wasserfreier Ameisensäure am Rückflusskühler 6 Stunden lang gelinde erhitzt. Dann schied sich die Lösung in eine wässerige und ölige Schicht, die getrennt wurden. Durch Zugabe von mehr Wasser zur wässerigen Schicht erfolgt noch eine geringe Ausscheidung. Die ölige Schicht erstarrte über Nacht krystallinisch. Das Produkt wurde nun bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers mit Wasser gewaschen und der Rückstand mit Aether digeriert, der nur Schmieren löst. Der so behandelte Körper ist unlöslich in Aether, Petroläther, Benzin und Ligroin; sehr leicht löslich in gewöhnlichem Alkohol und Amylalkohol, leicht löslich in Essigsäure, Chloroform, Aceton und Essigäther. Der Körper wurde aus Essigäther krystallisirt bis zum konstanten Schmelzpunkt von 178°.

Analysen:

I. 0,2152 g Substanz gaben 0,5709 g CO_2 und 0,1145 g Wasser
0,2926 g Substanz gaben 0,7725 CO_2 und 0,1637 g Wasser

II. 0,1793 g Substanz gaben 18,0 ccm N bei 22° und 713 mm
0,2452 g Substanz gaben 24,4 ccm N bei 24,5° und 720 mm

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden	
C	71,64%	72,00%	72,34%
H	5,97%	6,12%	5,90%
N	10,45%	10,70%	10,58%
O	11,94%		

Die Kohlenstoffbestimmung zeigt hier ebenfalls, dass das vorliegende Formylprodukt noch mit dem angewandten Säureamid verunreinigt ist, welch letzteres weder durch weitere Krystallisation entfernt, noch durch weitere Behandlung mit Ameisensäure formyliert wird.

Wasserfreie Ameisensäure wirkt in der Kälte bei längerem Stehen auf die 3 Säureamide überhaupt nicht ein.

Versuche zur Ueberführung der 3 Formylprodukte der Säureamide in die entsprechenden Imidazolone verliefen resultatlos. Sowohl durch **Ueberhitzen** der 3 formylierten Säureamide um wenige Grade über ihren Schmelzpunkt, als auch durch Eintragen derselben in konzentrierte Schwefelsäure gelangt man zu den ursprünglichen Säureamiden zurück.

B.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Säureamide.

Die Reaktion ist eine verschiedene, je nach den Bedingungen, unter denen sie ausgeführt wird.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylamidoacetamid.

30 gr salzsaures Phenylamidoacetamid wurden mit der zur Bindung der Salzsäure nötigen Menge geschmolzenen Natriumacetats vermischt und mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid 10 Tage unter häufigem Umschütteln stehen lassen. Merkwürdigerweise trat so wenig Substanz in Reaktion, dass auf eine weitere Untersuchung verzichtet werden musste.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylanilidoacetamid.

40 gr des reinen Amides wurden in 180 g Essigsäureanhydrid in der Kälte unter kräftigem Umschütteln gelöst

und die Lösung an einem vor Licht geschützten Orte 5 Tage stehen lassen. Die braune Lösung wurde nun in eine Schale gegossen und verdunsten lassen. Der grünlich gefärbte Rückstand wurde durch wiederholte Krystallisation aus essigsäurehaltigem Wasser, dem einige Tropfen Alkohol beigemischt waren, in schönen weissen Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 163° erhalten.

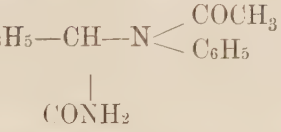
Analysen:

I. 0,2524 g Substanz gaben 0,6643 CO_2 und 0,1411 g Wasser

II. 0,2225 g Substanz gaben 21,6 ccm Stickstoff bei 19° und 423 mm

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$		Gefunden
C	71,64%	71,79%
H	5,97%	6,21%
N	10,45%	10,69%
O	11,94%	

Diese Zahlen weisen auf ein acetyliertes Säureamid hin, dem folgende Formel zukommt:



Die Ausbeute ist nahezu theoretisch.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Pheniltoluidoacetamid.

30 g des Säureamides und 150 g Essigsäureanhydrid wurden 5 Tage an einem vor Licht geschützten Orte stehen lassen. Es trat vollständige Lösung ein. Nach dem Verdunsten der Lösung hinterblieb ein gelber Rückstand, der nun wie im vorigen Falle aus einem Gemisch von verdünnter Essigsäure, Wasser und etwas Alkohol mehrmals krystallisiert wurde. Man erhält dann in quantitativer Ausbeute den Körper in weissen Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 153°.

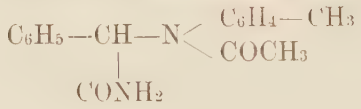
Analysen:

I. 0,3351 gr. Substanz gaben 0,8884 g CO_2 und 0,1890 gr. Wasser

II. 0,2399 g Substanz gaben 24.6 ccm N bei 19,5° und 703 mm

	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O_2$	Gefunden
C	72,34%	72,31%
H	6,38%	6,27%
N	9,93%	10,10%
O	11,35%	

Auch hier weist die Analyse auf ein Acetylprodukt



hin.

Versuche zur Ueberführung der dargestellten Acetylprodukte in Imidazolone verliefen resultatlos Weder durch Ueberschmelzen der Acetylprodukte, noch durch Eintragen derselben in konzentrierte Schwefelsäure tritt Imidazolonbildung ein.

2. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Säureamide in der Wärme.

Die Einwirkung ist eine verschiedene, je nach der Zeitdauer, während welcher man die Bestandteile aufeinander einwirken lässt. Lässt man zu kurze Zeit einwirken, so werden entweder die zum Teil acetylierten oder gar nicht veränderten Ausgangsmaterialien erhalten. Bei zu langer Einwirkung erfolgt Verschmierung und es gelingt dann nicht, aus der meist sehr dünnflüssigen Schmiere krystallisierende Anteile zu isolieren.

Am besten gelingt die Reaktion, wenn man die Dauer der Einwirkung auf $2^1/_2$ bis 3 Stunden bemisst und mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid arbeitet.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylamidoacetamid in der Wärme.

Man kocht 20 g des salzsauren Säureamides mit der fünffachen Menge von Essigsäureanhydrid, nachdem man vorher mit der zur Bindung der Salzsäure nötigen Menge geschmolzenen essigsauren Natriums versetzt hat, $2^1/_2$ Std. lang und lässt die Lösung dann verdunsten, nachdem man vorher vom ausgeschiedenen Chlornatrium abgegossen hat. Es bleibt eine gelbe, leichtflüssige Schmiere zurück, die durch langes Stehen im Vakuumexsiccator über Natronkalk und konzentrierter Schwefelsäure allmählich talgige Beschaffenheit annimmt. Der Rückstand wurde nun mit Ammoniumcarbonatlösung [1]) in der Kälte digeriert, um ihn von anhaftendem und eingeschlossenem Essigsäureanhydrid zu befreien. Die schwach alkalisch reagierende Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterbleibt dann eine braune, dünnflüssige Schmiere, die nach dem Trocknen allmählich erstarrt. Die so erhaltene krystallinische Masse ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, in Aether teilweise löslich, unlöslich in Benzol und Ligroin. Sie wurde nun in der Hitze mit genau der zur Lösung erforderlichen Menge Alkohols behandelt und nach genügender Abkühlung so lange mit Aether versetzt, bis beim erneuten Zusatz des letzteren keine Fällung mehr erfolgte. Durch dieses Verfahren erhält man eine bräunliche Krystallkruste, die abfiltriert wird. Nun wurde die alkoholisch-ätherische Lösung verdunstet und die angegebene Behandlung des Rückstandes noch zweimal wiederholt. Der auf diese Weise erhaltene krystallinische Körper ist schwerlöslich

[1]) Sodalösung bewirkt in der Kälte schon unter Ammoniakentwicklung Zersetzung.

in Alkohol und kann aus diesem Mittel nach dreimaliger Krystallisation in schönen, weissen, zu Sternen vereinigten derben Prismen vom konstanten Schmelzpunkt 226° erhalten werden. Der reine Körper ist löslich in Wasser, Alkalien und Säuren.

Analysen:

I. 0,2171 g Substanz gaben
0,4963 g CO_2 und 0,1293 g Wasser
0,1688 g Substanz gaben
0,3875 g CO_2 und 0,1038 g Wasser
II. 0,0841 g Substanz gaben
11,5 ccm N bei 20,5° und 722 mm

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_2$	Gefunden	
C	62,50 %	62,37 %	62,61 %
H	6,25 %	6,63 %	6,81 %
N	14,58 %	14,86 %	
O	16,67 %		

Die Substanz stellt nach den analytischen Zahlen also ein Monacetylprodukt

$$C_6H_5—CH(NHCOCH_3)—CONH_2$$

vor.

Der in Alkohol und Aether lösliche Teil der Schmiere wurde nach dem Verdunsten des Lösungsmittels durch längeres Stehen zum Erstarren gebracht. Es gelingt nur sehr mühevoll aus der Schmiere etwas zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurde dieselbe in wenig Aether gelöst und mit Petroläther so lange versetzt, bis ein erneuter Zusatz des letzteren keine Trübung mehr veranlasste. Hierauf wird ein grosser Teil des Lösungsmittels abdestilliert und die Lösung zur Ausscheidung von schmierigen Bestandteilen erkalten lassen. Dieses Verfahren wird nun fortgesetzt, bis das Volumen der

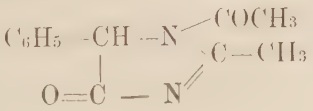
Flüssigkeit etwa 100 ccm beträgt. Man giesst von der letzt ausgeschiedenen Schmiere ab und lässt den Rest der Flüssigkeit verdunsten. Der Rückstand besteht aus kleinen, rötlichen Nadeln, neben schmierigen Bestandteilen. Da das Produkt in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, so musste folgendes Verfahren eingeschlagen werden. Der Körper wurde in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, und nun ungefähr das fünffache Volumen Wasser zugegeben. Dampft man nun die Lösung im Wasserbade ein, so fallen nach dem Vertreiben des Methylalkohols zuerst Schmieren und nach dem weiteren Einengen der nun wässerigen Lösung ein weniger unreines krystallinisches Produkt aus. Wird diese Operation ca. 5—6 mal wiederholt, so erhält man schliesslich weisse, sternförmig gruppierte, derbe Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 65°.

Analysen:

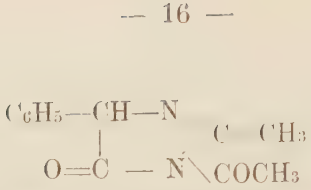
I. 0,2008 g Substanz gaben
0,4890 g CO_2 und 0,1035 g Wasser
II. 0,1246 g Substanz gaben
15,0 ccm N bei 21° und 721 mm

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	66,67 %	66,43 %
H	5,56 %	5,73 %
N	12,96 %	13,05 %
O	14,81 %	

Diese Zahlen stimmen mit den theoretischen Zahlen eines acetylierten Imidazolonderivates genügend überein. Die Reaktion des Körpers, die am Schlusse dieses Abschnittes angeführt wird, weist weiterhin auf diesen Charakter des Körpers hin, dem man wohl eine der folgenden Konstitutionsformeln zuerteilen muss:



oder



Die erste Formel ist wahrscheinlicher, weil das ebenfalls erhaltene Monacetylprodukt das Resultat der ersten Einwirkung sein dürfte. Leider stand mir so wenig Substanz zur Verfügung, dass ich nur die Analyse ausführen konnte.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylanilidoacetamid mit Wärme.

40 g Phenylanilidoacetamid wurden mit 200 g Essigsäureanhydrid 2½ Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt und die heisse Lösung zur Verdunstung in eine Schale gegossen. Die zurückgebliebene gelbe Schmiere wurde nun durch Stehenlassen im Vakuumexsiccator über Natronkalk und konzentrierter Schwefelsäure zur Trockene gebracht und zur Befreiung von anhaftendem Essigsäureanhydrid mit verdünnter Sodalösung in der Kälte digeriert; durch Waschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion wurde Anorganisches beseitigt. Nun wurde der ganze Rückstand mit Aether behandelt, worin er sich vollständig löst und der Aether allmählich bis auf ca. 50 ccm verdunstet. Durch diese Operation wird der grösste Teil der färbenden Bestandteile entfernt. Die so gewonnenen weissgelben, kompakten Krusten werden nun nacheinander in Benzol gelöst, und zwar in der Weise, dass die Mutterlauge von der ersten Krystallisation aus Benzol zur Krystallisation der später ausgeschiedenen Krusten verwendet wurde. So erhält man filzige, weisse Ausscheidungen, die mit Benzin in der Hitze digeriert wurden. Man filtriert nun ab, und krystallisiert den Rückstand aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser. Es werden auf diese Weise schöne, weisse, glänzende Krystallblätter erhalten vom konstanten Schmelzpunkt 171°. Der Körper ist in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich, in Aether, Benzin und Wasser

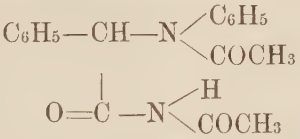
sehr schwer löslich. Zur Analyse wurde der Körper, nachdem er bereits lufttrocken war, 5 Stunden bei 120° getrocknet bis zur Gewichtskonstanz.

Analysen:

I. 0,2730 g Substanz gaben
0,6952 g CO_2 und 0,1506 g Wasser
II. 0,1381 g Substanz gaben
11,3 ccm N bei 20,5° und 730 mm
0,1672 g Substanz gaben
13,9 ccm N bei 21,0° und 730 mm

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_2$	Gefunden
C	69,68 %	69,45 %
H	5,81 %	6,13 %
N	9,03 %	8,98 % u. 9,08 %
O	15,48 %	

Der Körper ist demnach ein Diacetylprodukt des Säureamids, dem folgende Konstitutionsformel zukommt.



Durch Kochen mit verdünnter Sodalösung während zwei Stunden gelang es, ihn in das Monacetylprodukt überzuführen.

Die bei der Reinigung des Körpers vom Schmelzpunkt 171° erhaltenen Filtrate wurden vereinigt und verdunstet. Die zurückbleibende braunrote Schmiere wurde mit Benzin ausgekocht, die heisse Lösung vom Ungelösten abgegossen und nach kurzem Stehen, nachdem sich wieder Schmiere abgesetzt hatte, wiederholt abgegossen. Diese Operation musste mehrmals vorgenommen werden. Zuletzt ergibt sich eine vollständig klare Lösung, aus der sich beim Erkalten schöne, derbe, glasglänzende, weisse Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 77° ausscheiden. Natürlich halten

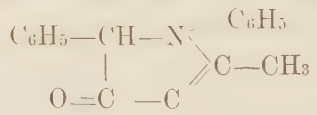
die beim Erkalten sich ausscheidenden Schmieren noch beträchtliche Mengen des genannten Körpers zurück, weswegen man sie wiederholt mit Benzin auskochen muss; eine vollständige Gewinnung des darin enthaltenen Körpers lässt sich jedoch nicht erreichen, auch nicht durch Lösen in Aether und Ausfällen mit Petroläther. Die Analyse des im Vakuum getrockneten Körpers ergab:

Analysen:

I. 0,3193 g Substanz gaben
0,9000 g CO_2 und 0,1638 g Wasser
0,2653 g Substanz gaben
0,7462 g CO_2 und 0,1401 g Wasser
II. 0,1820 g Substanz gaben
19,0 ccm N bei 21° und 723 mm
0,2322 g Substanz gaben
24,6 ccm N bei 19,5° und 703 mm

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$	Gefunden	
C	76,80 %	76,88 %	76,67 %
H	5,60 %	5,69 %	5,86 %
N	11,20 %	11,35 %	11,30 %
O	6,40 %		

Dem Körper kommt also nachstehende Konstitution zu.



Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenyltoluidoacetamid in der Wärme.

30 g Phenyltoluidoacetamid werden mit 150 g Essigsäureanhydrid drei Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt. Die braunrot gefärbte Lösung wurde zur Verdunstung heiss in eine Schale gegossen und der Rückstand durch häufiges Umrühren und Stehenlassen über Natronkalk im Vakuumex-

siccator getrocknet. Die Masse digerierte ich nun mit Sodalösung einen Tag in der Kälte, filtrierte den Rückstand ab und wusch bis zur neutralen Reaktion mit Wasser. Der getrocknete Rückstand wird nun mit Aether ausgekocht, der einen grossen Teil des Körpers löst; ein anderer Teil bleibt als krystallinisches, weisses Pulver ungelöst zurück. Der in Aether unlösliche Rückstand wird nun in möglichst wenig Alkohol in der Hitze gelöst und die Lösung mit Wasser gefällt. Hiebei erhält man einen weissen, in Nädelchen krystallisierten Körper vom konstanten Schmelzpunkt 173° bis 174°. Die Analyse des bei 120° getrockneten Körpers ergab:

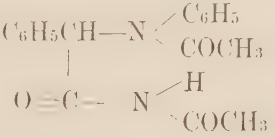
Analysen:

I. 0,1828 g Substanz gaben
0,4727 g CO_2 und 0,1082 g Wasser
0,1950 g Substanz gaben
0,4860 g Kohlensäure und 0,1103 g Wasser

II. 0,2096 g Substanz gaben
17,1 ccm N bei 21° und 719 mm
0,1584 g Substanz gaben
12,5 ccm N bei 22° und 718 mm

	Berechnet für $C_{19}H_{20}N_2O_3$	Gefunden	
C	70,37 %	70,57 %	70,08 %
H	6,17 %	6,56 %	6,48 %
N	8,64 %	8,81 %	8,87 %
O	14,82 %		

Der Körper stellt also ebenfalls ein Diacetylderivat vor, das durch Kochen mit verdünnter Sodalösung ebenfalls in das Monacetylprodukt übergeführt wird. Der vorliegenden Substanz kommt demnach folgende Konstitution zu:



Die ätherische Lösung des einen Teiles des Reaktionsproduktes wurde nun verdunstet, und die Schmiere in sehr wenig wasserfreiem Aether gelöst und so lange mit Ligroïn versetzt, bis ein erneuter Zusatz des letzteren keine Trübung mehr hervorrief. Der Aether und das Ligroïn werden nun zum Teil abdestilliert und die Lösung zur Krystallisation hingestellt. Nachdem man vom Ausgeschiedenen filtriert hatte, wurde wieder ein Teil des Lösungsmittels abdestilliert. Man erhält auf diese Weise mehr oder wenigr braunrot gefärbte Krusten. Die reineren Partien werden in Benzin (Sdpkt. 40° bis 50°) unter Zusatz einiger Tropfen Aether in der Wärme gelöst und krystallisieren lassen. Nach 5—6maliger Kristallisation erhält man grosse, derbe Krystalle, die sehr spröde, und schwach gelb gefärbt sind, jedoch konstant bei 93° schmelzen. Der Körper ist in Alkoholen, Aether und Benzol leicht löslich, schwer löslich in Ligroïn und Benzin.

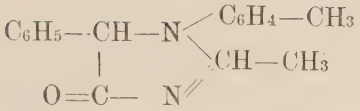
Analysen:

I. 0,2523 g Substanz gaben
0,7106 g CO_2 und 0,1400 g Wasser
II. 0,1866 g Substanz gaben
18,5 ccm N bei 20,5° und 709 mm
0,1766 g Substanz gaben
17,5 ccm N bei 19,5° und 711 mm

	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O$	Gefunden
C	77,27 %	76,81 %
H	6,07 %	6,18 %
N	10,60 %	10,58 % u. 10,63 %
O	6,07 %	

Trotz öfterer Wiederholung der Kohlenstoffanalyse ist es mir nicht gelungen, ein besseres Resultat derselben zu erzielen.

Der vorliegenden Substanz kommt indess zweifellos folgende Konstitution zu:



zumal sie auch in ihren Reaktionen mit dem entsprechenden aus Anilidoamid erhaltenen, niedrig schmelzenden Körper übereinstimmt.

Demnach verläuft also die Reaktion bei Thenylanilidoacetamid und -Toluidoacetamid mit Essigsäureanhydrid in analoger Weise, während beim Phenylamidoacetamid insofern ein Unterschied waltet, als letzteres bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid in der Wärme ein acetyliertes Imidazolderivat und kein Diacetylprodukt gibt.

Reaktionen der im Vorbeschriebenen erhaltenen Körper.

Dieselben zeigen analoges Verhalten gegen folgende Agentien:

Sie lösen sich in Kalilauge schon in der Kälte und werden durch Einleiten von CO_2 in die kalische Lösung bis zur Sättigung wieder gefällt. Sie besitzen demnach schwach sauren Charakter, was bei der grossen Anzahl negativer Gruppen im Molekül nicht auffallend erscheint.

Werden sie in kalter Sodalösung suspendiert, so wird $KaMnO_4$-lösung sofort entfärbt, was beweisend für die in ihnen enthaltene Doppelbindung sein dürfte.

Ueberhaupt zeigen sie reduzierende Eigenschaften; sie reduzieren Fehling'sche Lösung in der Hitze und scheiden aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber ab.

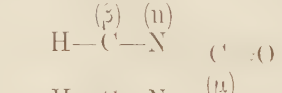
Trägt man sie in konzentrierte Schwefelsäure ein und überschichtet mit Ferrichloridlösung, so erhält man keine Farbenreaktion; beim Vermischen entwickelt sich Salzsäure. Giesst man nun in viel Wasser, so scheiden sich weisse, seidenglänzende Krystalle ab. In der Lösung ist Eisen in der Ferroform nachweisbar. Leider stand mir zu wenig Sub-

stanz zur Verfügung, so dass ich auf die Untersuchung der Oxydationsprodukte verzichten musste.

Auffällig ist ferner die teilweise Analogie der letzt beschriebenen Reaktionen mit dem Verlauf der Reaktion von Essigsäureanhydrid auf o-Diamine, deren Aminogruppe aromatisch gebunden ist. Man erhält in letzterem Falle nur Diacetylprodukte [1]), die aber leicht beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abschaltung von einem Molekül Säurehydrat in die Imidazole übergehen. Der analoge Versuch beim Phenylanilido- und Phenyltoluidoacetamid mit den Diacetylprodukten führte zu keinem Resultat.

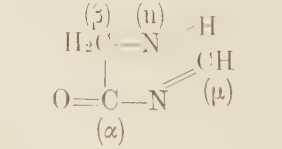
Betrachtungen über die Konstitution der dargestellten Imidazolderivate.

Die dargestellten Imidazolderivate sind als Abkömmlinge des hypothetischen Dihydroglyoxalins aufzufassen; denn sie enthalten nur eine Doppelbindung im Ring. Ketodihydroglyoxaline sind zwar schon bekannt, allein diese enthalten die Doppelbindung zwischen dem α- und β-Kohlenstoffatom, leiten sich also vom Imidazolon



ab, dessen Ketogruppe am μ-Kohlenstoff sitzt.

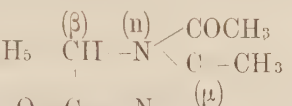
Den von mir dargestellten Imidazolonen liegt aber folgender Ring zugrunde:



[1]) Bistrzycki's u. Hartmann Ber. 23, 1045, 1049 (1890).
„ u. Ulffers 23, 1876, 1892,
25, 1991, 1892.

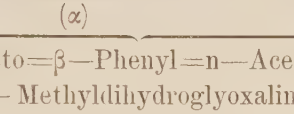
Sie sind also α-Imidazolone oder α-Ketodihydroglyoxaline. Demnach wären sie zu bezeichnen als:

1.



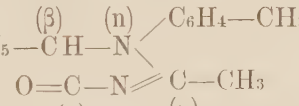
α -Keto=β—Phenyl=n—Acetyl= μ— Methyldihydroglyoxalin.

2



α—Keto=β,n Phenyl=μ—Methyl-dihydroglyoxalin

3.



α—Keto=β Phenyl=n—Tolyl= μ—Methyldihydroglyoxalin.

Zusammenstellung der Hauptergebnisse.

I. Durch Einwirkung von wasserfreier Ameisensäure auf die Säureamide entstehen die Monoformylprodukte, jedoch sind bei dieser Reaktion keine Imidazolone erhalten worden.

II. a) Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylanilidoacetamid und Phenyltoluidoacetamid in der Kälte wurden deren Monacetylprodukte erhalten.

b) Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Säureamide bei Siedehitze entsteht beim Phenylamidoacetamid ein acetyliertes Imidazolon neben monacetyliertem Säureamid. Beim Phenylanilido- und beim Phenyltoluidoacetamid entstehen hauptsächlich Diacetylprodukte und daneben die entsprechenden α-Imidazolone.

Ueber Reduktion von Phenylanilidoacetonitril.

Einleitung.

Bei den Bildungsweisen der primären Amine wird stets die Entstehung der letzeren durch Reduktion der Nitrile angeführt. Diese von Mendius [1]) entdeckte Reaktion ist freilich mehr von theoretischem Interesse, da die Reduktion mit Zink und Schwefelsäure nur geringe Ausbeute liefert. Dagegen erhält man bessere Resultate bei Ausführung der Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung [2]). Mit dieser Modifikation bietet die Mendius'sche Reaktion namentlich zur Gewinnung der Amine aus den höheren Reihen einen recht vorteilhaften Weg. [3]) Man hat sich dieser Methode auch bedient zur Herstellung von aromatischen Aminen mit aliphatisch gebundener Amidgruppe. [4])

Da ein Amidonitril überhaupt noch nicht reduziert wurde, so war es immerhin von Interesse, eine solche Reduktion auszuführen.

In dem vorliegenden Falle hoffte ich durch Reduktion von Phenylanilidoacetonitril zu einem Diamin zu gelangen, aus dem man dann leicht zu Imidazolen kommen könnte.

---

[1]) Annalen 121, 129.

[2]) Ladenburg, Ber. 18, 2959.

[3]) Krafft und Moye Ber. 22, 811. 19, 782.

[4]) Bamberger und Lodter Ber. 20, 1709 (1887).
Kröber Ber. 23, 1026 (1890),
Zanetti Ber. 26, Ref. 196 (1893).

Was nun den Verlauf der Reaktion im vorliegenden Fall anbelangt, so findet bei letzterer zum grossen Teil Zerfall des Moleküls in NH_3 und Anilin statt. Uebrigens steht diese Beobachtung nicht vereinzelt da. Ladenburg[1]) hat schon bei der Reduktion der Dicyamide gefunden, dass die Ueberführung letzterer in Diamine nie ohne Bildung von Ammoniak erfolgt, welches sogar das Hauptprodukt der Reaktion ist.

[1]) Ber, 16, 11,50 (1883).

Experimenteller Teil.

20 g des Nitriles wurden in der 10fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und in die Lösung allmählich dünne Scheibchen mettallischen Natriums (das dreifache der theoretischen Menge) eingetragen unter häufigem Umschütteln. Es entwickelten sich Ammoniak und Blausäure in ziemlichen Mengen und die Lösung färbte sich braunrot. Nun wurde die Flüssigkeit längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, um die durch das gebildete Natriumalkoholat eingehüllten Natriummengen zur Reaktion zu bringen. Hierauf wurde noch die zur Zersetzung des vorhandenen Natriums notwendige Menge Alkohol zugegeben und weiter erhitzt. Um das gebildete Natriumalkoholat zu zerlegen und gleichzeitig den Alkohol zu vertreiben, wurde direkt in die Lösung Wasserdampf eingeleitet, bis das Destillat sich zu trüben begann. Beim weiteren Einleiten von Wasserdampf erhält man im Destillat sehr grosse Mengen von Anilin. Das Einleiten wird solange fortgesetzt, bis das Destillat nur noch eine ganz geringe Anilinreaktion zeigt und kleine Mengen einer in langen, spiessigen Nadeln krystallisierenden Substanz im Destillat auftreten. Auf diese Weise wurden ca. 800 gr des Nitrils in Portionen à 20 gr reduziert.

Nun gestaltet sich, je nachdem man bei Sommer- oder Wintertemperatur arbeitet, die Gewinnung des gebildeten Amins aus dem Destillationsrückstand mehr oder weniger vorteilhaft.

Arbeitet man bei Wintertemperatur, so lässt man die von Anilin und Alkohol befreite Flüssigkeit einige Tage stehen, bis das darin enthaltene Oel zu einer gelblichen Krystallmasse (spiessige, derbe Prismen) erstarrt und filtriert

dann ab. Das Filtrat schüttelt man noch einigemale mit Aether aus, um auch nicht erstarrte Anteile des Oeles zu gewinnen. Nach Entfernung des Oeles aus der Flüssigkeit lassen sich in letzterer geringe Mengen von Phenylanilido essigsäure nachweisen.

Abtreiben mit Wasserdampf wäre ungeeignet zur Gewinnung grösserer Mengen des Amins, da letzteres mit den Wasserdämpfen zu schwer flüchtig ist.

Viel schwieriger jedoch gestaltet sich die Gewinnung des Amines bei Sommertemperatur. Es muss die ganze ölige Ausscheidung mit Aether ausgeschüttelt werden, die ätherische Lösung verdunstet und der dunkelrote, stark nach Styrol riechende ölige Rückstand in den Vakuumexsiccator über Natronkalk und konzentrierte Schwefelsäure gebracht und in Eis gestellt werden. Nach ca. 8 Tagen war das Produkt erstarrt; es wurde weiter durch Verteilen auf dem Thonteller und Abpressen mit Filtrierpapier von den anhängenden öligen Polystyrolen befreit. Die nun tief braunrote Masse wird in wasserfreiem Aether gelöst, und dann in dieselbe gasförmiger Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die Schmieren bleiben hiebei zum grossen Teil in Aether gelöst, zum Teile aber werden sie mechanisch niedergerissen. Das erhaltene salzsaure Salz wird nun mit Natronlauge zerlegt. Das abgeschiedene Oel wird wieder mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung gut getrocknet und dann gasförmiger Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Das salzsaure Salz zerlegt man wieder mit Natronlauge und wiederholt die ganze Operation 2—3 mal. Um nun noch die anhaftenden Verunreinigungen zu beseitigen, wird das freie Amin in alkoholischer Salzsäure gelöst und der Alkohol durch allmähliges Eindunsten der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade vollständig vertrieben. Hiebei fallen nach und nach grüne Schmieren aus[1]), von denen man die überstehende Flüssig-

[1]) Diese grünen Schmieren dürften aus Polystyrolen bestehen, sie sind frei von Stickstoff und Chlor. O. Fischer [Ber. 19, 748 (1887)], ferner Bamberger u. Lodter [Ber. 20, 1709 (1887)] haben ja auch bei ähnlichen Reduktionen die Bildung von Kohlenwasserstoffen beobachtet.

keit abgiesst. Hat man diese Operation 2 -3 mal wiederholt, so zerlegt man die Lösung mit Natronlauge, ätherт nach dem Erkalten das Amin aus, verdunstet den Aether und lässt den Rückstand erstarren. Der feste schwachgelbliche Rückstand wird wiederholt aus Petroläther krystallisiert, aus dem er in schönen, rein weissen, spiessigen Krystallen vom konstanten Schmelzpunkt 43—44° erhalten wird.

Das so gereinigte Amin löst sich sehr leicht in Alkohl, Aether, Chloroform, Aceton, Methylalkohol, Amylalkohol, Ligroïn, Benzol und Essigäther. Es ist leichtlöslich in Petroläther und unlöslich in Wasser. Es gibt keine Isonitrilreaktion, enthält also keine primäre Amidogruppe.

Analysen:

Die Substanz wurde zuvor fein gepulvert und im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,2100 g Substanz gaben 0,6541 g CO_2 und 0,1463 g Wasser
0,1786 g Substanz gaben 0,5584 g CO_2 und 0,1183 g Wasser

II. 0,3164 g Substanz gaben 24,4 ccm N bei 24,5° und 720 mm
0,3447 g Substanz gaben 25,5 ccm N bei 21° und 732 mm

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N$	Gefunden	
C	85,28%	84,97%	85,27%
H	7,61%	7,74%	7,39%
N	7,11%	8,21%	8,14%

Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben die Werte:

179,43
181,74 } Mittel 182,16
185,30

Es kommt demnach dem vorliegenden Amin die Molekularformel $C_{14}H_{15}N$ zu. Bezüglich der Constitution wird man unter den 2 folgenden Formeln wählen müssen:

$C_6H_5—CH(CH_3)—NHC_6H_5$ oder $C_6H_5—CH_2—CH_2—NHC_6H_5$

Herstellung eines salzsauren Salzes.

10 g der Base wurden in Alkohol gelöst und nun mit alkoholischer verdünnter Salzsäure im Ueberschuss versetzt und erhitzt. Es tritt vollständige Lösung ein. Beim allmähligen Erkalten scheidet sich das salzsaure in schönen, rein weissen Blättern ab, die abfiltriert und auf dem Thonteller über Aetzkalk und konzentrierter Sckwefelsäure getrocknet werden. Es enthält kein Krystallwasser. Schmelzpunkt 217°.

Analyse:

Die Chlorbestimmung, durch Glühen mit Aetzkalk ausgeführt, ergab folgende Werte:

0,823 g Substanz gaben 0,5148 g AgCl. entspr.
0,1260 g Cl
1,9192 g Substanz gaben 1,2121 g AgCl entspr.
0,29667 g Cl

Berechnet für $C_{14}H_{15}N·HCl$	Gefunden
Cl 15,17%	15,31%
	15,46%

Die **Aminbase** gibt kein Platindoppelsalz, kein Pikrat und kein oxalsaures Salz. Beim Lösen in verdünnter Salpetersäure wird sie gespalten.

Herstellung des Nitrosamins.

5 g Base wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung wurde tropfenweise unter Eiskühlung mit Natriumnitritlösung in geringem Ueberschusse versetzt. Der sich absetzende gelbliche, feste Körper wird abfiltriert, von anhaftender Säure durch Waschen mit Wasser befreit und nun wiederholt aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Das Nitrosoprodukt wird dabei in langen, schwachgelben, biegsamen Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 62½° erhalten. Es gibt die Liebermann'sche Reaktion.

Analysen:

I. 0,2403 g Substanz gaben 0,6548 g CO_2 und 0,1545 g Wasser
0,1966 g Substanz gaben 0,5347 g CO_2 und 0,1109 g Wasser

II. 0,2253 g Substanz gaben 27,0 ccm N bei 19° und 718 mm
0,1636 g Substanz gaben 19,5 ccm N bei 19° und 724 mm

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$	Gefunden	
C	74,34%	74,28%	74,16%
H	6,19%	6,20%	6,26%
N	12,39%	13,01%	13,10%
O	7,08%		

Darstellung eines Acetylproduktes.

5 g der Base wurden mit Essigsäureanhydrid gekocht, bis die Lösung sich dunkel färbte. Die heisse Lösung wurde nun verdunstet und der ölige Rückstand in der Kälte mit Sodalösung zur vollkommenen Beseitigung anhaftenden Essigsäureanhydrids digeriert. Die erhaltene ölige Ausscheidung wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung verdunstet. Der ölige Rückstand erstarrt beim Stehen über Natronkalk und konz. Schwefelsäure zu einer gelben strahligen Masse. Man krystallisiert wiederholt aus Aether um, wodurch man das Acetylprodukt in grossen farblosen, rechteckigen Platten vom konstanten Schmelzpunkt 63° erhält.

Analysen:

I 0,1533 g Substanz gaben 0,4507 g CO_2 und 0,1028 g Wasser
0,1850 g Substanz gaben 0,5427 CO_2 und 0,1251 g Wasser

II. 0,1770 g Substanz gaben 11 ccm N bei 18° und 726 mm
0,3307 g Substanz gaben 21,6 ccm N bei 24° und 714 mm

	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO$	Gefunden	
C	80,34 %	80,17 %	80,22 %
H	7,11 %	7,45 %	7,30 %
N	5,86 %	6,87 %	6,92 %
O	6,69 %		

Darstellung eines Formylproduktes.

5 g des reinen Amins wurden so lange mit wasserfreier Ameisensäure gekocht, bis die Lösung sich dunkel färbte. Im übrigen wurde wie bei der Herstellung des Acetylproduktes verfahren und zum Schlusse aus Petroläther wiederholt krystallisiert, wodurch man den Körper in schönen, biegsamen, weissen Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 48° bis 49° erhält.

Spaltung des Amins.

5 g des salzsauren Salzes wurden mit etwa 50 ccm verdünnter Salzsäure im Druckrohr auf 150° 10 Std. lang erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck vorhanden. Die in letzterem enthaltene Masse wird samt der Flüssigkeit in einer Schale eingedampft. Sie zeigt starken Styrolgeruch. Der Abdampfrückstand besteht aus krystallinischen, grünlichweissgefärbten Anteilen, die wasserlöslich sind, und aus einer braunen Schmiere, die stark nach Styrol riecht. Der in Wasser lösliche Teil wurde als salzsaures Anilin identifiziert.

Versuche zur Synthese.

Um zu entscheiden, welche von den beiden in Betracht kommenden Formeln dem Amin zugehört, wurde versucht, letzteres synthetisch zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden 50 g ω-Chloräthylbenzol hergestellt. 20 g desselben wurden mit der doppelten theoretischen Menge frisch fraktionierten Anilins 10 Std. am Rückflusskühler erhitzt. Hierbei wurde salzsaures Anilin, Styrol und unzersetztes ω-Chloräthylbenzol

erhalten, Der Rest des ω-Chloräthylbenzols gibt mit der entsprechenden doppelten Menge Anilins im Druckrohr auf 200° erhitzt wesentlich salzsaures Anilin und eine Schmiere, die frei von Stickstoff und Chlor ist, und jedenfalls aus Polystyrolen bestand.

Auch durch Reduktion des Phenyläthylidenanilins erhielt ich kein sekundäres Amin, sondern nur unter Auftreten von starkem Isonitrilgeruch die Componenten Phenylacetaldehyd und Anilin zurück.

Durch Einwirkung von α-Bromäthylbenzol auf 2 Mol. Anilin trat schon in der Kälte unter Temperaturerhöhung reichliche Ausscheidung von bromwasserstoffsaurem Anilin und starker Styrolgeruch auf. Durch 5stündiges Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dom Wasserbade wurde die Reaktion vervollständigt. Aus dem Gemische konnten neben ziemlichen Mengen Styrol ein sekundäres Amin isoliert werden, das jedoch ölig war und auch kein festes Nitroseprodukt lieferte. Das salzsaure Salz dieses sekundären Amins schmolz bei 198°. Da die in der Literatur angegebene Formel für das α-Bromäthylbenzol jedoch durchaus noch nicht vollständig bewiesen ist, so ist dieses auffallende Resultat kein Grund für die Annahme einer isomeren Formel. Abgesehen davon, dass sich für die Entstehung eines isomeren Amins bei der Reduktion von Phenylanilidoacetonitril keine Erklärung finden lässt, hat ja auch Ladenburg[1]) bei der Herstellung von Diaminen durch Reduktion von Dicyaniden gefunden, dass leicht eine Amidogruppe unter Bildung eines Imins abgespalten wird. Teilweise Verwandlung in ein Imin findet bei der Reduktion von Dicyaniden fast immer statt. Die Bildung eines Imins dürfte im vorliegenden Fall durch die Anwesenheit eines sekundären Stickstoffatoms vereitelt werden; jedoch Ammoniakabspaltung und Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff kann noch erfolgen.

[1]) Ber. 16, 1150 (1883). 18,2, 2958 (1885). 19,1, 780 (1886).

Obwohl die synthetischen Versuche vorläufig zu keinem positiven Resultate führten, so halte ich es doch für wahrscheinlich, dass dem Amin die Formel

$$C_6H_5—CH(CH_3)—NHC_6H_5$$

zukommt.

Eine durchaus einwandfreie Darstellung des Amins würde die Reduktion von Anilacetophenon ermöglichen, das Claisen[1]) aus Acetophenonorthoäther und Anilin erhalten hat. Da jedoch letztgenannter Forscher die Gewinnung des Acetophenonorthoäthers nur auszugweise angegeben hat, so war ich gezwungen, die Erbringung dieses einwandfreien Konstitutionsnachweises aufzugeben

[1]) Ber. 29,3. 2932 (1896).